

# 県内廃棄物資源を有効活用した 省エネ仕様耐火断熱材の開発

佐々木直哉\* 北川賀津一\*

珪藻土れんがの耐熱性向上と、おが屑に代わる新規気孔形成技術の確立を目的に、原材料に焼成珪藻土及びアルミスラッジ、カキ殻などの県内廃棄物資源を使用して、アルミニウム微粒子による発泡法で珪藻土れんがの試作を行った。その結果、焼成珪藻土は圧縮強度の向上、アルミスラッジは泥しようでの粘性の低下、カキ殻は脱型時の亀裂防止に効果があることが確認された。また泥しようの粘性やアルミニウム微粒子の添加量、養生温度により気孔径を制御することが可能であり、試作れんがでは耐熱温度1000～1100℃、かさ比重0.5～0.8、圧縮強度1.0～3.0MPaの物性値が得られ、珪藻土れんがとして実用レベルであることが確認された。

キーワード：珪藻土、廃棄物、アルミスラッジ、カキ殻

## Development of Energy-saving Insulating Refractories Using Waste Resources from the Prefecture

Naoya SASAKI and Kazuichi KITAGAWA

In order to improve the heat resistance of diatomaceous insulating firebricks and establish techniques that can replace pore formation by sintering sawdust, we made sintering materials on a trial basis, by sintering diatomaceous earth, aluminum sludge and waste oyster shells from the prefecture, using the foaming method with fine aluminum particles. Sintering diatomaceous earth, aluminum sludge and waste oyster shells showed an improvement in compressive strength, decline in slip viscosity, and crack prevention during die removal, respectively. It became clear that slip viscosity, the addition of fine aluminum particles, and adjusting curing temperature could control pore sizes, and the sintering materials showed a heat resisting temperature of 1,000-1,100°C, bulk density of 0.5-0.8, and a compressive strength of 1.0-3.0MPa.

Keywords : diatomaceous earth, waste resources, aluminum sludge, waste oyster shell

### 1. 緒 言

能登珪藻土は、主に製鋼炉や焼却炉の耐火断熱材に使用される珪藻土れんがの原材料として古くから利用されている。このれんがは、おが屑の混合量により断熱性を制御しており、900～1000℃の耐熱温度を持つ。しかし近年は、良質な原料の確保が困難なために1000℃での耐熱温度維持が難しいことや国内での木材加工量の減少により、おが屑の供給量が不安定化して価格が高騰するなどの課題がある。一方で、能登地域には珪藻土れんがの加工時に発生する焼成珪藻土やアルマイト加工時に発生するアルミスラッジ、カキの養殖場から排出されるカキ殻など様々な廃棄物資源が存在し、

その有効活用が課題となっている。これまで我々は、能登珪藻土に水酸化アルミニウムを配合することで耐熱性を向上させることと、おが屑による気孔形成技術の代替技術として軽量気泡コンクリートの製造方法であるアルミニウム微粒子による発泡法について検討してきた<sup>1)</sup>。

本研究では、この代替技術に原材料として焼成珪藻土とアルミスラッジ、pH調整剤としてカキ殻を使用することで製造コストの低減を図るとともに、珪藻土れんがの耐熱性を向上させる新規気孔形成技術の開発を行った。

### 2. 実験方法

これまでの研究により、珪藻土れんがの耐熱性向上

\*化学食品部

には、耐熱助剤として水酸化アルミニウムの配合が有効であり、耐熱温度1100℃を得るには10%配合すれば良いことがわかっている。試料は、生珪藻土と水酸化アルミニウムを原材料にしてpH調整剤に水酸化カルシウムを使用したものと、焼成珪藻土とアルミスラッジを原材料にしてpH調整剤に950℃で焼成したカキ殻を使用したものの2種類を準備し、アルミニウム微粒子による発泡法でれんがの試作を行った。

アルミニウム微粒子による発泡法は、まず珪藻土に水酸化アルミニウム又はアルミスラッジを10%、水分を60~70%加えて泥しようとし、それに水酸化カルシウムを4%添加してpH12~13のアルカリ性に調整後、所望の割合でアルミニウム微粒子(大和金属粉工業(株))を添加した。この泥しようをφ50mmの型枠に流し込み、30~50℃の恒温槽で一晩養生させた後、1100℃で2時間焼成した。

この焼成体を切断機で直方体に切り出し、耐熱温度は再加熱収縮率が2%を超えない温度とし、かさ比重はその質量と体積から算出した。圧縮強度と熱伝導率は、切り出した試料をそれぞれオートグラフ((株)島津製作所・AGS-500D)と定常法熱伝導率測定装置(アルバック理工(株)・GH-1)で測定し、焼成後の結晶相同定は卓上型X線回折装置(ブルカー・エイエックスエス・D2PHASER)で行った。焼成体の気孔の大きさは、光学顕微鏡((株)キーエンス・VHX-900)で観察し、その写真から画像処理ソフト((株)三谷商事・Win ROOF ver.5.7.0)で平均径を解析した。また原材料の粒度分布は粒度分布測定装置(HORIBA・LA-920)で測定し、泥しようの粘性は粘度計(東機産業(株)・TVB-15M)で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 焼成珪藻土の活用

図1は、試料にアルミニウム微粒子(以下、発泡剤)を0.1~1.0%添加した時のかさ比重と圧縮強度の変化である。なお、この時の耐熱助剤には両試料とも水酸化アルミニウムを使用した。発泡剤の添加量が増えると反応が活発になることから、かさ比重、圧縮強度とも低下傾向を示している。また、焼成珪藻土を配合した試料の方がかさ比重、圧縮強度とも高い値を示している。さらにかさ比重が同じ試料を比較すると圧縮強度は、焼成珪藻土を配合した試料の方が約2倍高い。このことは、焼成珪藻土は一度600℃以上で焼成されて

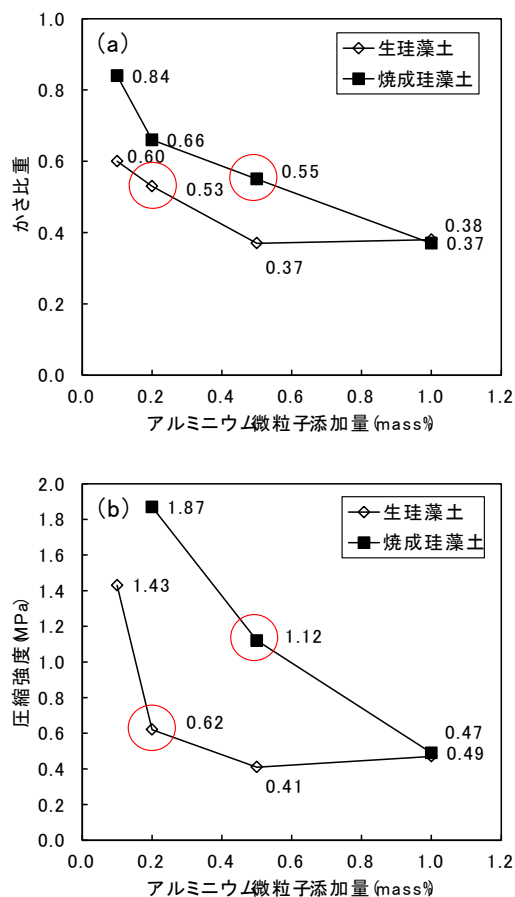


図1 アルミニウム微粒子添加量による物性値の変化  
(a)かさ比重, (b)圧縮強度

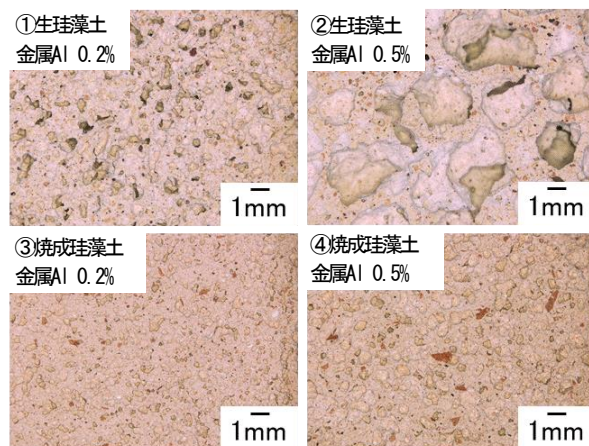


図2 アルミニウム微粒子を添加して1100℃で焼成した試料の発泡状態

いるため、結晶水等のしゃく熱減量が生珪藻土より少なく、焼成時に緻密化し易いことが要因と考えられる。

図2に発泡剤を0.2, 0.5%添加して1100℃で焼成した試料の発泡状態を示す。発泡剤の添加量が同じ場合でも、焼成珪藻土を配合した試料の方が生珪藻土よりも

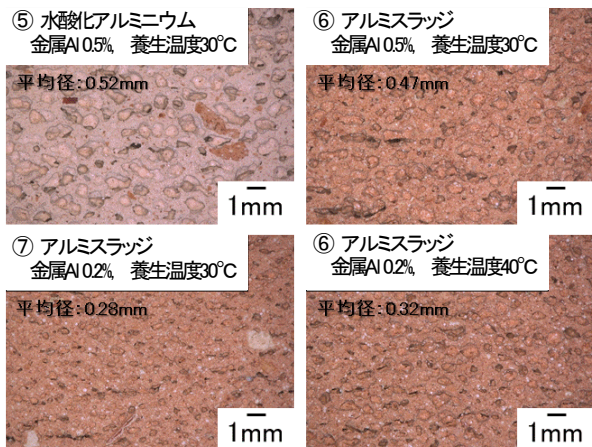


図3 焼成珪藻土に配合する耐熱助剤種，発泡剤添加量，養生温度の違いによる1100℃で焼成した試料の発泡状態

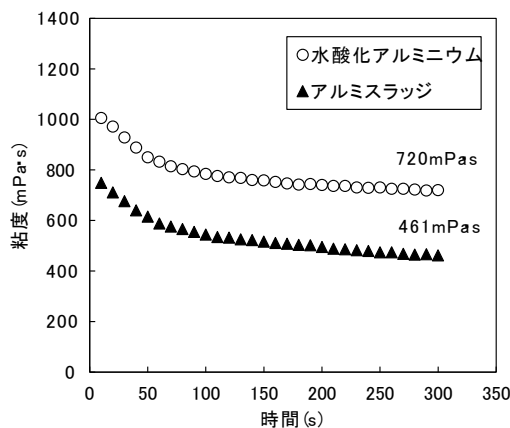


図5 水酸化アルミニウムとアルミスラッジを焼成珪藻土に配合した泥しょうの粘性

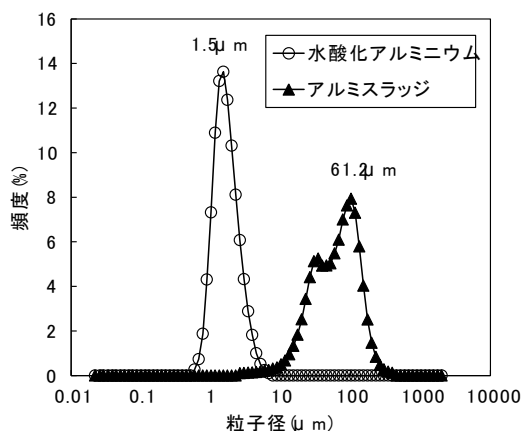


図4 水酸化アルミニウムとアルミスラッジの粒度分布  
気孔径が小さいことがわかる。このことは、泥しょうの粘性が下がったことが要因と考えられる。

### 3. 2 アルミスラッジの活用

図3は、耐熱助剤の水酸化アルミニウムとアルミスラッジを焼成珪藻土にそれぞれ10%配合し、発泡剤添加量と養生温度の違いによる焼成試料の発泡状態である。⑤と⑥の比較から、耐熱助剤にアルミスラッジを使用すると気孔径が小さくなっている。また、⑥と⑦の比較から、発泡剤の添加量が少ないと気孔径が小さくなり、⑦と⑧の比較から養生温度を高くすると気孔径が大きくなる。耐熱助剤種にアルミスラッジを使用した影響については、図4に示すようにアルミスラッジの粒度がメジアン径で61.2 $\mu\text{m}$ と水酸化アルミニウムより約60倍大きいため、図5に示すように泥しょうの粘性が約4割下がり気孔径が小さくなったと考えられる。一方、発泡剤の添加量による気孔径の変化は、前述と同様に発泡反応の強弱が影響し、養生温

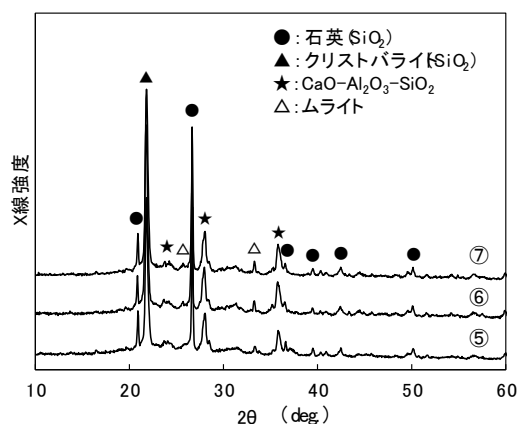


図6 水酸化アルミニウムとアルミスラッジを配合した試料のX線回折パターン(図中の試料番号は図3と対応)

度による変化は、温度が高い方が活発に反応したと考えられる。図6は、水酸化アルミニウムとアルミスラッジを焼成珪藻土に配合した試料のX線回折パターンである。なお、図中の試料番号は図3と対応している。いずれの試料も焼成後に出現する結晶相は同じであり、耐熱助剤種や発泡剤の添加量で変化がなく、石英、クリストバライト、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶、ムライトで構成されていた。

### 3. 3 カキ殻の活用

カキ殻は、950℃で焼成すると酸化カルシウムになる。この状態で泥しょうに添加すれば、水和反応し水酸化カルシウムに変化する。添加量は4%で水酸化カルシウムと同等のpHに調整できることを確認した。図7に水酸化カルシウムと焼成カキ殻を添加した試料のX線回折パターンを示す。水酸化カルシウムを焼成カキ殻に置き換えても焼成後に出現する結晶相に変化はな

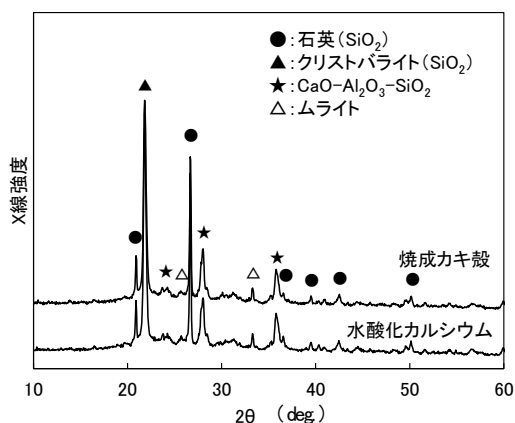


図7 水酸化カルシウムと焼成カキ殻を添加した試料のX線回折パターン

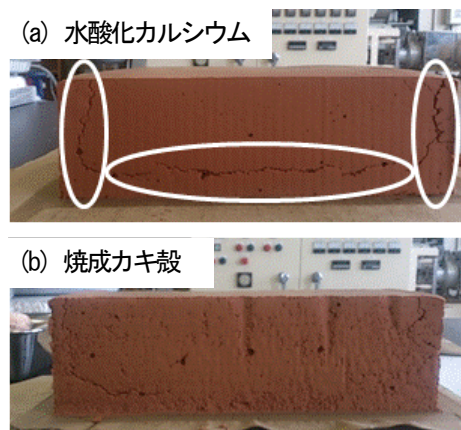


図8 水酸化カルシウムと焼成カキ殻を添加した試料の脱型時の状態

表1 試作れんがの配合条件と各種物性値

金属アルミニウム添加量	0.5%	0.2%	0.2%
養生温度	30°C	50°C	50°C
水分	60%	70%	70%
耐熱温度 (再加熱収縮2%を超えない温度)	1100°C	1100°C	1000°C
かさ比重	0.58	0.73	0.62
圧縮強度	1.11MPa	2.57MPa	1.03MPa
熱伝導度 (at 350°C)	0.26W/m/K	0.28W/m/K	0.20W/m/K

備考：pH調整は水酸化カルシウム(試薬)を使用

かった。図8は、水酸化カルシウムと焼成カキ殻を添加した試料の脱型時の状態である。水酸化カルシウムを添加した場合は、れんがの縁に沿って亀裂が発生しているが、焼成カキ殻を添加した場合は亀裂が少なくなっている。このことは、酸化カルシウムの水和反応の熱により乾燥が均一に行われたため、れんがの縁の亀裂発生が抑制されたと考えられる。

### 3. 4 試作れんがの物性評価

表1に試作れんがの配合条件と得られた物性値を示す。泥しょうの粘性や発泡剤の添加量、養生温度により気孔径を制御することが可能であり、耐熱温度1000～1100°C、かさ比重0.5～0.8、圧縮強度1.0～3.0MPaの物性値を得ることができた。これは、珪藻土れんがとして実用レベルの値であり、今後の実用化に向けて期待できると考えている。

## 4. 結 言

各種廃棄物資源を代替原料とした珪藻土れんがを試

作し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 生珪藻土の代替原料に焼成珪藻土を使用することで圧縮強度が向上する。
- (2) 水酸化アルミニウムの代替原料にアルミスラッジを使用することで泥しょうの粘性が低下する。
- (3) 水酸化カルシウムの代替原料にカキ殻を使用することで型離れ時の亀裂発生が抑制される。

## 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、焼成珪藻土をご提供頂いた珪藻土れんが製造メーカーの皆様、アルミスラッジをご提供頂いた三協立山(株)の皆様、カキ殻をご提供頂いた石川県漁業協同組合七尾西湾支所の皆様に感謝します。

## 参考文献

- 1) 佐々木直哉, 北川賀津一. 能登珪藻土を利用したムライト質多孔体の製造技術の研究. 石川県工業試験場研究報告. 2013, no. 62, p. 61-64.